



III-404 - UTILIZAÇÃO DE PROCESSOS COMBINADOS NO TRATAMENTO DE LIXIVIADO DO ATERRO METROPOLITANO DE GRAMACHO (RJ)

Fernanda Barbosa da Silva

Química Industrial pela Escola de Química – EQ/UFRJ. Mestranda em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – EQ/UFRJ

Lídia Yokoyama⁽¹⁾

Engenheira Química pela UFPa. Mestre em Engenharia Metalúrgica - PUC-RJ. Doutora em Química - PUC-RJ. Professora Adjunta do Depto de Processos Inorgânicos – Escola de Química - UFRJ.

Juacyara Carbonelli Campos

Engenheira Química pela Escola de Química/UFRJ. Doutora em Engenharia Química/Tecnologia Ambiental pela COPPE/UFRJ. Professora Adjunta do Departamento de Processos Inorgânicos da Escola de Química - UFRJ.

Bárbara Rodrigues Pinto Ferro

Graduanda do curso de Engenharia Química pela Escola de Química – EQ/UFRJ.

Endereço⁽¹⁾: Departamento de Processos Inorgânicos. Escola de Química - UFRJ. Centro de Tecnologia - Bloco E - sala E 206 Ilha do Fundão - CEP 21949-900. Tel. (21) 2562-7640. Fax. (21). e-mail. lidia@eq.ufrj.br.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo estudar combinações de tratamento de lixiviado do Aterro Metropolitano de Gramacho através da remoção da amônia e de substâncias recalcitrantes visando o aumento da sua biodegradabilidade. Foram estudadas duas rotas de tratamento: a primeira baseava-se na remoção da amônia seguida pelo ensaio de tratabilidade biológica e Processo Oxidativo Avançado (POA) e a outra rota proposta foi a remoção da amônia, POA e tratamento biológico. Lixiviados oriundos de aterros sanitários antigos encontram-se estabilizados, apresentando elevada concentração de nitrogênio amoniacal e de substâncias orgânicas recalcitrantes. Uma das tecnologias que pode ser empregada na remoção da amônia é a sua precipitação sob a forma de estruvita cuja vantagem está na geração de um produto que pode ser utilizado como fertilizante. Nesta etapa, foram alcançadas remoções de até 90% do nitrogênio amoniacal contido no lixiviado, utilizando-se 75% de excesso estequiométrico de fosfato e 200% de excesso estequiométrico de magnésio. O ensaio de tratabilidade biológica mostrou que não houve remoção significativa de matéria orgânica, quando utilizou-se a primeira rota de tratamento. Buscando melhoria nos resultados, a segunda rota foi estudada e a remoção da DQO foi de 49%, não havendo melhora na biodegradabilidade do efluente ($DBO/DQO = 0,2$ após o POA – Reativo de Fenton). Os resultados obtidos com o Reativo de Fenton mostraram que durante a reação o processo mais atuante era de coagulação e não de oxidação. Resultados mais satisfatórios foram obtidos no processo de coagulação/ floculação envolvendo cloreto férrico uma vez que a remoção da DQO atingiu a ordem de 80%, permitindo remoção de grande parte da cor dissolvida na amostra e a relação DBO/DQO foi de 0,4. O ensaio de toxicidade mostrou a elevada toxicidade do lixiviado bruto (CL_{50} 2,21%) comparado às amostras após remoção da amônia (CL_{50} 12,5%) e após coagulação (CL_{50} 35,36%) para o organismo *Danio rerio* no decorrer de 48 horas de exposição.

PALAVRAS-CHAVE: Aterro Sanitário, Lixiviado, Processo Combinado, Reagente Fenton, Coagulação/Floculação.

INTRODUÇÃO

No ambiente urbano, os costumes e os hábitos de consumo de produtos industrializados e da água implicam na produção exacerbada de resíduo e a forma com que esses resíduos são tratados ou dispostos no ambiente, gerando intensas agressões ao contexto urbano, além de afetar regiões não urbanas (MUCELIN & BELLINI, 2008).

A percolação da água da chuva na massa de lixo e a umidade presente nos resíduos, sobretudo os orgânicos, geram um líquido comumente chamado de lixiviado. Este líquido, em geral, apresenta alto poder de poluição em decorrência de elevadas toxicidade e concentração de matéria orgânica. Além disso, apresenta uma grande



variabilidade na sua composição, o que torna o seu tratamento complexo, uma vez que depende diretamente do tipo de resíduo que o origina (RODRIGUES, 2004).

Os fatores como características do material aterrado, o grau de compactação dos resíduos nas células e regime de chuvas afetam significativamente a qualidade e quantidade da geração do lixiviado de aterro (CASTILHOS JUNIOR *et al.*, 2006). Na composição do lixiviado, além dos compostos orgânicos e inorgânicos mais comuns, também podem estar presentes outras substâncias tóxicas provenientes da disposição de resíduos não só domiciliares, mas também industriais e comerciais, que podem apresentar substâncias perigosas (MORAIS, 2005).

Vários trabalhos de pesquisa envolvendo tratamento de lixiviado de aterros sanitários têm mostrado a dificuldade da degradação biológica da matéria orgânica, em decorrência da elevada concentração de amônia (500 a 2000 mg.L^{-1}), principalmente daqueles mais antigos, onde os teores de amônia são maiores (1500 mg.L^{-1}). Além disso, o tratamento biológico não tem demonstrado eficiência na remoção de nitrogênio amoniacal em níveis permitidos pela legislação para descarte.

Uma alternativa de remoção de nitrogênio amoniacal de lixiviado é através da sua precipitação como estruvita ($\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). A grande vantagem dessa rota em recuperar a amônia é poder usar os produtos obtidos (sulfato de amônio e estruvita) como fertilizantes nas culturas vegetais (SCHILLING, 2008).

Para matrizes recalcitrantes, portanto, existe a necessidade de se integrar processos biológicos, reconhecidamente mais econômicos, a sistemas de pré-tratamento de maior poder de degradação. Dentro deste contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) surgem como promissora alternativa, principalmente em razão de características como elevada capacidade e velocidade de degradação (MORAIS, 2005).

Os Processos Oxidativos Avançados são altamente eficientes para destruir substâncias orgânicas de difícil degradação e gerar como produtos finais da reação CO_2 e H_2O . Os processos que geram radicais hidroxila ($\text{HO}\bullet$) são altamente oxidantes, capazes de oxidar completamente as moléculas orgânicas presentes em águas poluídas (SILVA, 2002).

Nesse contexto, o objetivo deste trabalho é avaliar combinações de tratamento de lixiviado, tendo como meta a remoção da amônia e de substâncias recalcitrantes para aumentar a sua biodegradabilidade para que o lixiviado tratado alcance o limite de DQO de descarte, em corpos receptores, exigidos pela legislação do Estado do Rio de Janeiro ($\text{DQO} < 250 \text{ mg/L}$).

MATERIAIS E MÉTODOS

Nos experimentos foram utilizadas amostras de lixiviado oriundas do Aterro Metropolitano de Gramacho (RJ).

- REMOÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIAAL

O pH foi ajustado para 4 com ácido fosfórico e borbulhou-se ar para a remoção da alcalinidade carbonácea. A quantidade de ácido fosfórico adicionado foi suficiente para suprir a necessária para a reação de precipitação da estruvita. Após o borbulhamento, o hidróxido de magnésio foi adicionado na quantidade pré-determinada e ajustou-se o pH para 9 com solução de NaOH, para proporcionar a precipitação da estruvita. Para a etapa seguinte, o pH foi ajustado para 7 com ácido fosfórico com a finalidade de repor o fósforo como nutriente para tratamento biológico posterior.

- ENSAIOS DE BIOTRATABILIDADE

O tratamento biológico foi iniciado por uma etapa de aclimação do lodo e do esgoto juntamente com a amostra do lixiviado, aumentando a concentração deste último na alimentação. A alimentação foi realizada de 12 em 12 horas e o processo durou 10 dias.



O ensaio de tratabilidade biológica foi realizado em três reatores: controle (sem lodo), e dois reatores inoculados com lodo aclimatado, com diferentes concentrações de biomassa (5% e 20%, v/v). O ensaio foi realizado com lixiviado bruto e o tratado (após remoção de amônia).

- ENSAIOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA USANDO REATIVO DE FENTON

Com o objetivo de investigar o Reativo de Fenton na remoção da DQO e no aumento da degradabilidade do lixiviado, os ensaios seguiram um planejamento em 4 etapas para avaliar a influência de vários parâmetros.

1ª etapa: Determinação da melhor relação Fe/ H₂O₂

Nesta etapa, buscou-se fixar a melhor relação Fe⁺⁺/H₂O₂ para a remoção da DQO. Dessa forma, estudaram-se as razões de Fe/H₂O₂ iguais a 1/3; 1/5; 1/7; 1/10 e 1/12, pois estudos da literatura mostraram resultados satisfatórios nessas condições. Os experimentos foram realizados a pH 3, durante 2 horas de reação. Nestes experimentos foram monitorados a DQO. O estudo da concentração do íon ferroso foi conduzido num béquer com capacidade de 500 mL.

Preliminarmente calcularam-se as concentrações de reagentes a serem utilizados nas reações. Foi usada a solução de FeSO₄.7H₂O de 10 g/L. As razões mássicas de Fe/H₂O₂ estudadas variaram de 1/3 a 1/12, fixando uma concentração de H₂O₂ constante.

Na Tabela 1 estão relacionadas as condições dos experimentos durante esta etapa.

Tabela 1: Condições utilizadas na 1ª etapa do Processo Fenton

Reação	Relação Fe/H ₂ O ₂	Fe ⁺⁺ (mg/L)	Concentração H ₂ O ₂ (mg/L)
1	1/3	2257	6770
2	1/5	1354	6770
3	1/7	967	6770
4	1/10	677	6770
5	1/12	564	6770

2ª etapa: Avaliação da dosagem de H₂O₂

Utilizando-se a melhor relação Fe/H₂O₂ definida pela 1ª etapa, variou-se a concentração de H₂O₂. A relação estequiométrica utilizada nos experimentos foi calculada de acordo com a DQO da amostra através da reação: H₂O₂ ↔ H₂O + ½ O₂. Para uma DQO inicial de 3186 mg/L, tem-se a concentração estequiométrica de H₂O₂ igual a 6770 mg/L. O ensaio para avaliar a dosagem de H₂O₂ foi realizado tomando-se a relação estequiométrica de H₂O₂ (6770 mg/L) como valor máximo e valores para baixo referente à sua metade (3385 mg/L), um quarto (1693 mg/L), um oitavo (846 mg/L) e um dezesseis avos da relação estequiométrica (423 mg/L). Também manteve-se o pH 3 durante o experimento de 2 horas de reação. Nas alíquotas retiradas foram determinados a DQO e DBO. A Tabela 2 apresenta as condições utilizadas nas reações.

Tabela 2: Condições usadas durante a 2ª etapa do Processo Fenton

Razão mássica Fe ⁺⁺ /H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ (mg/L)	Fe ⁺⁺ (mg/L)
1	423	423
2	846	846
3	1693	1693
4	3385	3385
5	6770	6770



Para que não houvesse interferência na DQO devido a presença de H_2O_2 , a remoção do H_2O_2 residual foi realizada com adição NaClO .

3ª etapa: Avaliação do tempo ótimo

Obtida a melhor condição da relação $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$ na 1ª etapa e a melhor dosagem de peróxido de hidrogênio na 2ª etapa, avaliou-se o tempo de reação. Foram retiradas alíquotas em 30 minutos, 1 hora, 2 horas e 4 horas de reação. O pH foi mantido em 3 e o monitoramento ocorreu com base na DQO. O experimento foi conduzido conforme Tabela 3.

Tabela 3: Condições usadas durante a 3ª etapa do Processo Fenton

Tempo (horas)	Relação $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$	Fe^{++} (mg/L)
1/2	1/1	3385
1	1/1	3385
2	1/1	3385
4	1/1	3385

4ª etapa: Avaliação do pH

A fim de avaliar o efeito do pH, foram realizados experimentos em pH 2, 3 e 4 nas melhores condições de $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$, dosagem de H_2O_2 e tempo de reação obtidas nas etapas anteriores. Para avaliar o efeito do pH foi acompanhada a DQO.

Todo o experimento foi realizado em um equipamento do tipo “Jar Test” (marca Nova Ética, modelo 218) em béqueres com capacidade de 500 mL contendo 300 mL de lixiviado e sob agitação com rotação de 150 rpm. O pH do lixiviado era ajustado lentamente empregando H_2SO_4 até ficar próximo a 4 e então, adicionava-se sulfato ferroso, na quantidade pré-determinada. Em seguida, o peróxido de hidrogênio era acrescentado, lentamente, para minimizar o problema da formação de espuma. Ao fim das 2 horas de reação, a agitação foi interrompida e as amostras foram filtradas sob ação da gravidade em funil e papel de filtro quantitativo (J.PROLAB, J.B. 41 15 cm). As amostras filtradas foram reservadas para efetuar as análises químicas.

Foram testados os valores de pH de 2, 3 e 4 de acordo com a Tabela 4.

Tabela 4: Condições usadas durante a 4ª etapa do Processo Fenton

pH	Relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$	Fe^{++} (mg/L)
2	1	3385
3	1	3385
4	1	3385

- ENSAIOS EM “BRANCO”

Para estudar os efeitos do Fe^{2+} e H_2O_2 separadamente, ensaios em “branco” foram estudados nas melhores condições dos ensaios anteriores com o pH igual a 3 e tempo de 30 minutos, dos experimentos com reativo de Fenton.

Na reação com Fe^{2+} adicionou-se o $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ após correção do pH para 3, com ácido sulfúrico, e sem adição de H_2O_2 deixando a reação por 30 minutos. Na reação contendo H_2O_2 não foi adicionada solução de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, o pH foi ajustado para 3 e o tempo de 30 minutos.



Tabela 5: Condições utilizadas nos ensaio em “branco”

Reação	Relação Fe/ H ₂ O ₂	Fe ²⁺ (mg/L)	Concentração H ₂ O ₂ (mg/L)
1	1/1	33608	6700
2	1/3*	1354	6700
3	1/3**	5800	3470

* adicionados de 30 em 30 minutos

** [H₂O₂] inicial = 3470 mg/L

- ENSAIOS DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO

Os experimentos de coagulação-floculação foram realizados em teste de jarros (Jar Test), que tiveram como objetivo a determinação da melhor dosagem de coagulante (cloreto férrico) e melhor pH na clarificação e remoção da DQO.

Na 1ª etapa avaliou-se a variação do pH e na 2ª etapa, fixou-se o pH ótimo obtido na primeira etapa, variando-se então, a concentração de cloreto férrico. Foram monitorados a turbidez das amostras. O volume de reação foi de 300 mL, agitação lenta de 20 rpm ($G = 20 \text{ s}^{-1}$) para melhor formação dos flocos, tempo de 30 minutos. Após esse tempo, aguardou-se a decantação dos flocos por 30 minutos. Na segunda etapa, buscou-se encontrar a melhor concentração de FeCl₃.

- MEDIDAS DA TOXICIDADE AGUDA

A toxicidade aguda foi realizada no Laboratório de Análise Ambiental – Labtox localizado no Pólo Bio-Rio da UFRJ - com quatro amostras: lixiviado bruto, lixiviado bruto após remoção da amônia, lixiviado após a coagulação e lixiviado após a remoção da amônia e a coagulação para avaliar o grau de toxidez sobre organismos vivos.

O ensaio ecotoxicológico foi realizado com o organismo-teste *Danio rerio* com exposição de 48 horas. A validade do ensaio foi baseada na sobrevivência dos organismos no controle acima de 90%. A substância de referência utilizada foi dicromato de potássio e a faixa de sensibilidade dos organismos considerada foi CL(I)50;48h: 74,28 a 171,34 mg.L⁻¹.

A determinação da toxicidade aguda em relação à *Danio rerio* seguiu a metodologia descrita em ABNT (2004), com adaptações. O ensaio consiste na exposição de peixes a diferentes diluições da amostra, num sistema estático por um período de 48 horas, determinando assim, o efeito agudo letal causado por efluentes líquidos em peixes da espécie *Danio rerio*. A toxicidade foi medida em termos de efeitos sobre a sobrevivência.

Para que fosse possível identificar o valor da CL₅₀ do referido ensaio de toxicidade aguda, os resultados foram submetidos à análise estatística através do método *Trimmed Spearman-Kärber* (Hamilton *et al.*, 1977), que apresenta intervalo de 95% de confiança.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na reação de precipitação da amônia como estruvita obteve-se remoção de até 92% da amônia (Tabela 6).

Tabela 6: Caracterização do Lixiviado bruto e lixiviado com a amônia previamente removida através da Precipitação da Estruvita

PARÂMETRO	BRUTO	TRATADO	REMOÇÃO (%)	UNIDADE
		(média das coletas)		
pH	8,7	9,0	-	-
Alcalinidade	3515	785	78	mg/L
Nitrogênio Amoniacal [N-NH ₃]	957	82	92	mg/L
Cloreto	2492	2602	-	mg/L
Fósforo Reativo Dissolvido	6,7	22	-	mg/L
Sólidos Suspensos Totais	140	85	39	mg/L
Sólidos Suspensos Voláteis	85	45	47	mg/L
COT	827	675	18	mg/L
DQO	3269	3186	3	mg/L
DBO	104	310	-	mg/L
DBO ₅ /DQO	0,04	0,1	-	-
Turbidez	84	48	43	NTU
Condutividade	15	12	20	mS/cm
Mg	30	0	100	mg/L

Após a reação, a amostra apresentou uma coloração um pouco mais clara, como pode ser observada na Figura 1 caracterizando provavelmente uma redução na concentração de matéria orgânica dissolvida, representada por uma pequena redução da DQO (2,5%) e mais significativa da turbidez (57,5%).

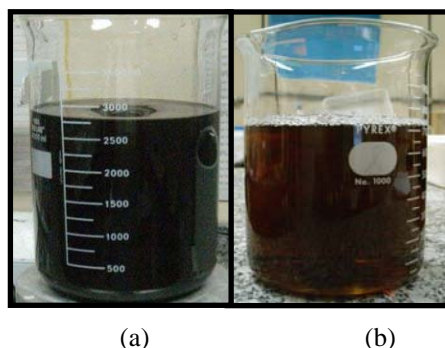
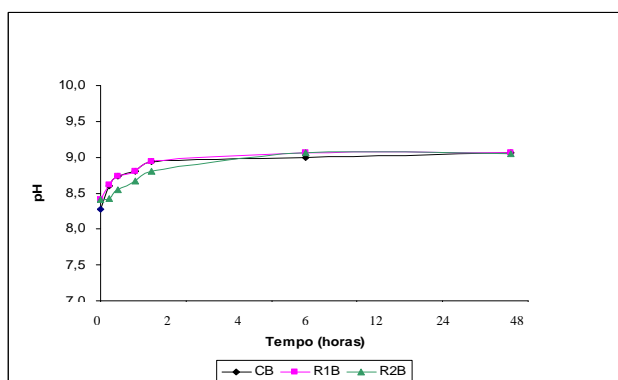


Figura 1 – (a) Lixiviado Bruto; (b) Lixiviado Tratado após remoção da amônia por precipitação da Estruvita

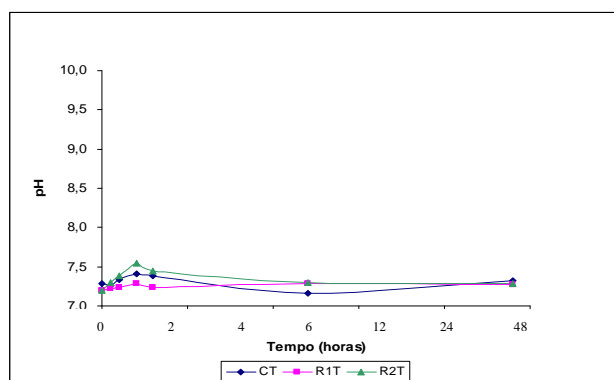
Mesmo após o tratamento, alguns parâmetros do lixiviado tratado encontram-se acima dos padrões de descarte definidas pelas legislações vigentes, portanto não é possível descartá-lo num corpo d'água. As concentrações limites para descarte em corpos d'água de nitrogênio total e fósforo total, definidas pela NT-202.R-10 de dezembro de 1986, são de 10 mg/L e 1 mg/L respectivamente (FEEMA, 1986).

Para avaliar se a remoção de amônia traz uma melhora no tratamento biológico, foi realizado um ensaio de tratabilidade com o lixiviado bruto e o tratado após a precipitação. Percebeu-se que o resultado foi insatisfatório, tanto para o lixiviado bruto (o que já era esperado) e o lixiviado pré-tratado. Durante os ensaios de tratabilidade notou-se aumento do pH em todas as amostras do lixiviado bruto, evidenciando que ocorreu arraste da amônia, explicando a queda da sua concentração durante o ensaio.

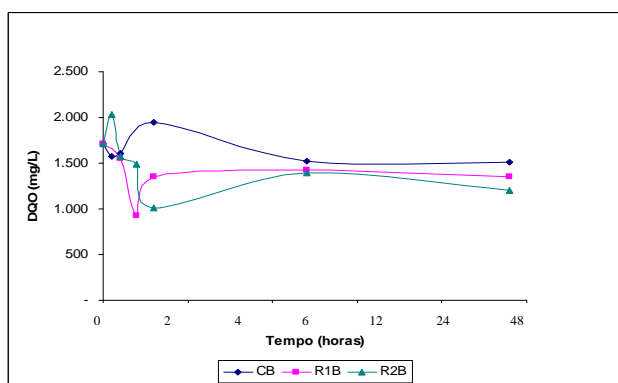
Os resultados dos ensaios de tratabilidade biológica estão mostrados nas Figuras 2: (a) e (b) pH; (c) e (d) DQO, (e) e (f) remoção da DQO; (g) e (h) amônia; (i) SST e (j) SSV. Não houve remoção de DQO praticamente para o lixiviado após remoção da amônia, enquanto que para o lixiviado bruto houve uma remoção de 20% nas primeiras 6 horas.



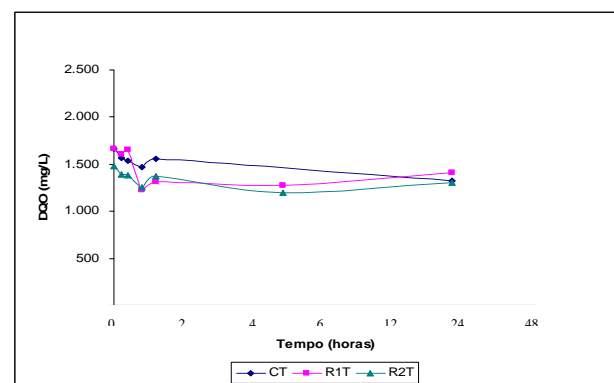
(a)



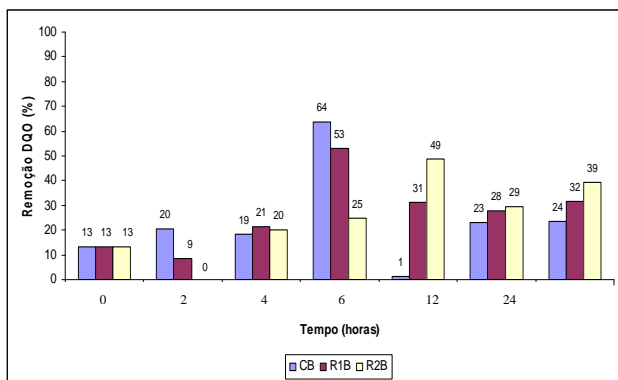
(b)



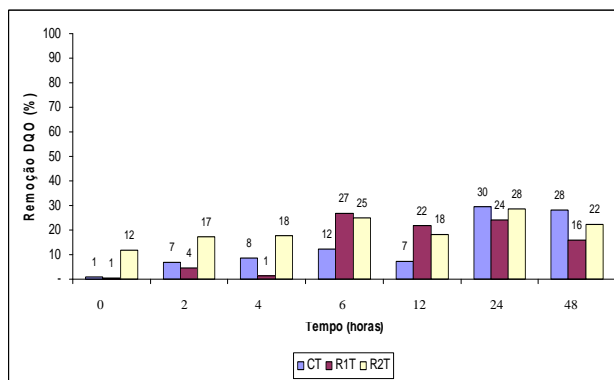
(c)



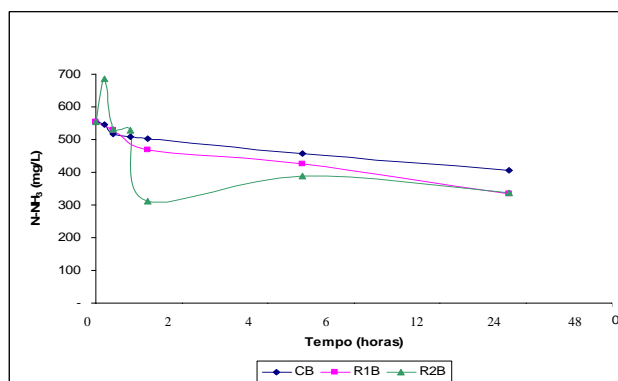
(d)



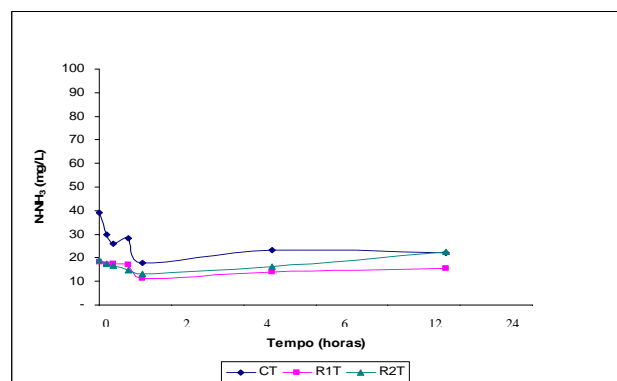
(e)



(f)



(g)



(h)

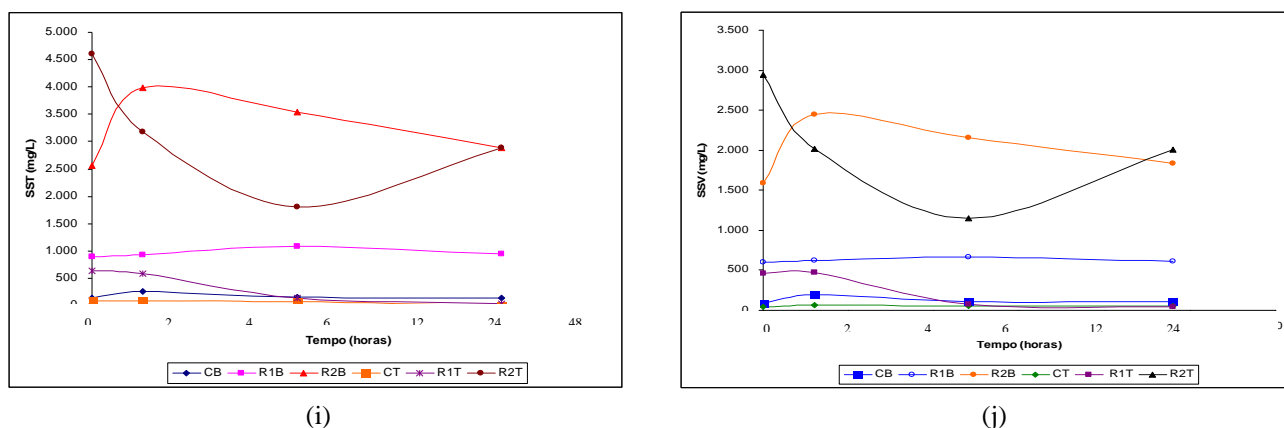


Figura 2. Resultados dos experimentos de biotratabilidade, após remoção prévia de amônia. (a) monitoramento de pH para o lixiviado bruto (b) monitoramento de pH para o lixiviado tratado (c) monitoramento de DQO para o lixiviado bruto (d) monitoramento de DQO para o lixiviado tratado (e) monitoramento de remoção da DQO (%) para lixiviado bruto (f) monitoramento de remoção da DQO (%) para lixiviado tratado (g) monitoramento de N-NH₃ para o lixiviado bruto (h) monitoramento de N-NH₃ para o lixiviado tratado (i) monitoramento para SST e SSV para lixiviado bruto (j) monitoramento para SST e SSV para lixiviado tratado. C_B: reator controle para o lixiviado bruto; R₁B= reator com 5% (v/v) para o lixiviado bruto; R₂B= reator com 20% (v/v) para o lixiviado bruto; C_T: reator controle para o lixiviado tratado; R₁T= reator com 5% (v/v) para o lixiviado tratado; R₂T= reator com 20% (v/v) para o lixiviado tratado.

Pelos gráficos das Figuras 2(a) e 2(b) é fácil notar que houve um ligeiro aumento no pH das amostras tanto bruta quanto tratada. O aumento do pH em ambas as amostras pode ter ocorrido devido ao processo de arraste de CO₂ através da aeração contínua que, aos poucos, elimina a alcalinidade do lixiviado gerando um aumento do pH. O aumento mais significativo foi na amostra bruta, talvez devido a maior alcalinidade que esta amostra apresenta em relação à amostra após a precipitação da estruvita. Na amostra tratada houve aumento do pH no início até aproximadamente 6 horas de reação e após este período com a redução da alcalinidade o pH diminuiu, levando à estabilidade.

De acordo com os resultados de DQO, pelas Figuras 2(c) e 2(d), observa-se que no lixiviado bruto ocorreu redução da DQO seguido de um aumento que se tornou estável. Para o lixiviado tratado após remoção da amônia, a maior redução da DQO se deu com as amostras contendo 20% de lodo, talvez porque tivessem maior concentração de microorganismos para decompor a matéria orgânica e menor concentração de amônia no meio.

Durante o ensaio de tratabilidade biológica foi acompanhada a quantidade de amônia nas amostras e apresentadas nas Figuras 2(e) e 2(f) nas amostras de Lixiviado bruto e após a precipitação da estruvita, respectivamente.

Percebe-se que ocorreu redução na quantidade de amônia no lixiviado bruto e tratado. No lixiviado tratado a remoção mais significativa ocorreu com a amostra em que o reator continha 5% de biomassa e no bruto com a amostra contendo 20% de biomassa aclimatada.

Pelas baixas remoções de matéria orgânica alcançadas, infere-se que a amônia foi removida provavelmente por arraste e/ou adsorção no lodo e não por nitrificação.

Após a remoção do nitrogênio amoniacal, a elevada concentração de sais que permanece no lixiviado pode ter influenciado na baixa biodegradabilidade do efluente sem amônia.

- ROTA: REMOÇÃO DA AMÔNIA E PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO (POA) COMO PRÉ-TRATAMENTO PARA BIOLÓGICO

1ª Etapa de Ensaios: Avaliação da relação mássica Fe/H₂O₂

A Figura 3 ilustra os resultados de DQO obtidos nesta etapa.

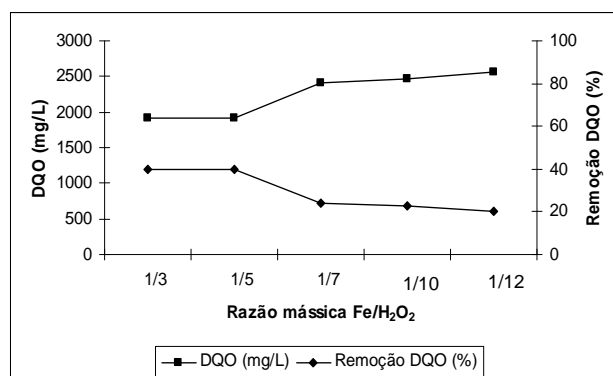


Figura 3: Concentração da DQO após 2 horas de reação em função da relação mássica Fe/H₂O₂

Em função da pouca diferença de remoção da DQO entre as razões mássicas 1/3 e 1/5, por questão de economia, foi selecionada a razão mássica 1/3 para os ensaios posteriores. As Figuras 4 e 5 ilustram os resultados obtidos nos ensaios em branco.

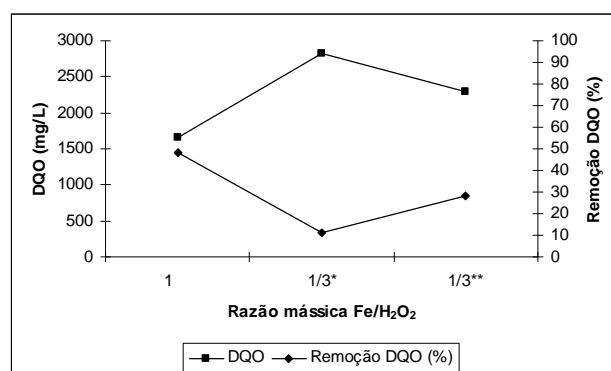


Figura 4: Concentração da DQO do “ensaio em branco” após 2 horas de reação em função da relação mássica Fe/H₂O₂

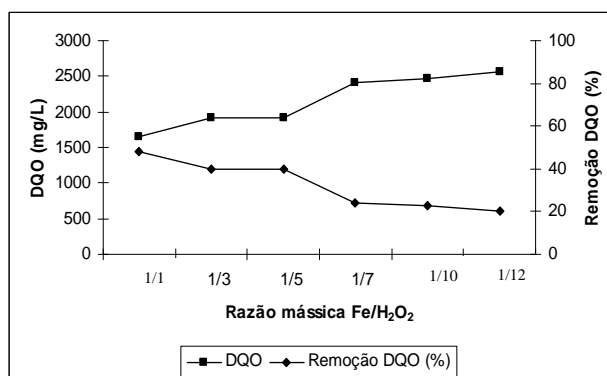


Figura 5: Concentração da DQO do ensaio em branco após 2 horas de reação em função da relação mássica Fe/H₂O₂

A Figura 4 mostra que ao se adicionar o peróxido de hidrogênio aos poucos (de 30 em 30 minutos) na reação não acarreta na melhora da mesma e que a razão Fe/H₂O₂ = 1/1 apresentou resultado mais satisfatório de remoção de DQO, atingindo cerca de 50% de remoção.

A Figura 5 também atesta a eficiência da razão mássica Fe/H₂O₂ = 1/1, em relação às demais razões mássicas de Fe/H₂O₂ estudadas, uma vez que apresentou menor concentração final da DQO, com remoção de aproximadamente 50%.

2ª Etapa de Ensaios: Avaliação da dosagem de H_2O_2

A Figura 6 apresenta o efeito da concentração da DQO e sua respectiva remoção em função da relação mássica Fe/H_2O_2 após 2 horas de reação.

As reações referentes à estequiométrica, 6770 mg/L de H_2O_2 , e com metade da estequiométrica, 3385 mg/L de H_2O_2 (Razão $Fe/H_2O_2 = 1/1$) obtiveram resultados mais satisfatórios. Ambas as reações apresentaram melhores remoções da DQO como pode ser vista na Figura 6. A remoção da DQO nas reações citadas foi em torno de 80%, embora essa remoção não tenha sido reproduzida nas etapas seguintes.

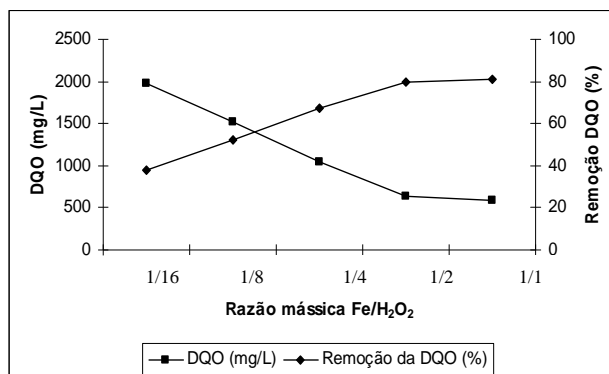


Figura 6: Concentração da DQO após 2 horas de reação em função da relação mássica Fe/H_2O_2

A Figura 7 apresenta os valores da DBO obtida pelos ensaios das respectivas relações mássicas Fe/H_2O_2 , após 2 horas de reação com Reagente de Fenton.

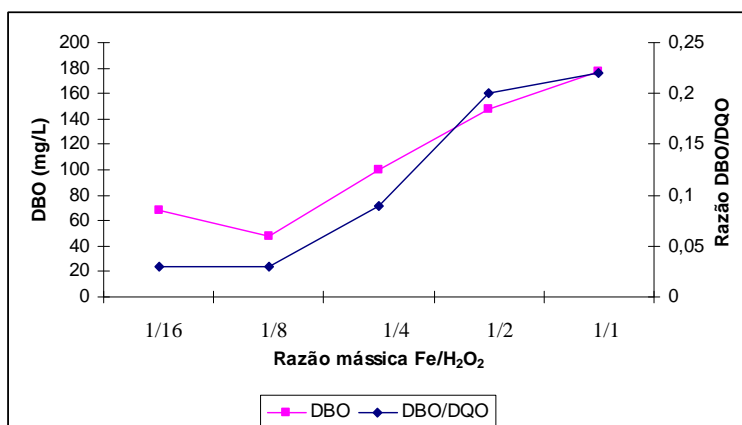


Figura 7: Resultado da evolução da DBO e relação DBO/DQO após 2 horas de reação em função da razão mássica Fe/H_2O_2

Para dar continuidade ao processo, optou-se pela reação que apresenta menor concentração de peróxido de hidrogênio (3385 mg/L) (Razão $Fe/H_2O_2 = 1/1$), o que reduz os custos do tratamento e também, se enquadra numa relação DBO/DQO passível de tratamento biológico.

3ª Etapa de Ensaios: Avaliação do tempo de reação

A Figura 8 mostra o resultado da concentração da DQO e sua respectiva remoção em função do tempo de reação.

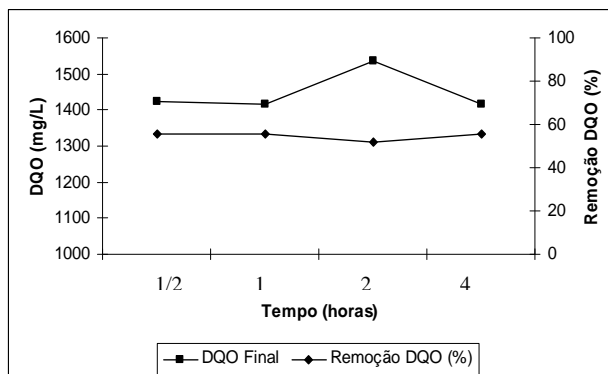


Figura 8: Resultado da remoção da DQO em relação ao tempo

Observa-se pela Figura 8 que não há variação da DQO após 30 minutos de reação, produzindo uma redução de cerca de 55% da DQO.

4ª Etapa de Ensaios: Avaliação do pH

O efeito do pH, usando uma relação molar $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$ igual a 1/1, pode ser visto na Figura 9.

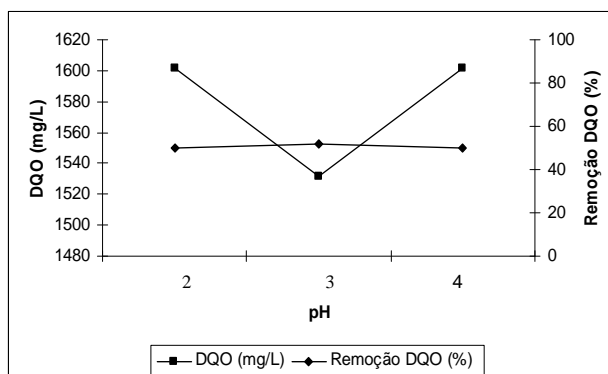


Figura 9: Resultado da DQO em função do pH após 30 minutos de reação. $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2=1/1$

Observa-se pela Figura 9 que maiores remoções da DQO foram obtidas em valores de pH próximos de 3.

PROCESSO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO

A Figura 10 apresenta a quantidade de DQO final em função da dosagem de Fe como coagulante. Observa-se a concentração de 2.000mg Fe/L foi a que apresentou maior remoção de DQO.

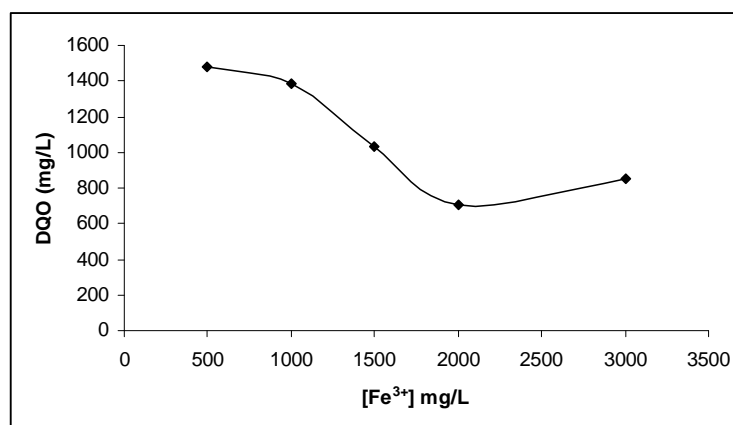


Figura 10 - Monitoramento da DQO em função da melhor concentração de Fe^{3+}



A Tabela 7 compara os resultados obtidos para razão DBO₅/DQO após a reação de Fenton e da coagulação.

Tabela 7 - Comparação da razão DBO₅/DQO entre a reação de Fenton e a coagulação

Razão Fe/H ₂ O ₂	DBO (mg/L)	DQO (mg/L)	DBO ₅ /DQO
1/3	197,8	1914	0,1
1/5	307,3	1940	0,16
1/7	268,8	1993	0,14
1/10	220,1	1970	0,11
1/12	208,3	2010	0,1
Coagulação (2000 mg/L Fe³⁺)	301,8	706	0,43

Observa-se que apenas a coagulação foi possível aumentar a relação DBO₅/DQO de 0,1 para 0,4. Além disso, podemos inferir que houve uma remoção de substâncias recalcitrantes, visto que a DQO diminuiu significativamente. Isso pode ser observado pelo valor de DBO após a coagulação ser praticamente a mesma do lixiviado tratado com Fenton (Razão mássica 1/5 de Fe/H₂O₂).

A Tabela 8 mostra o resumo da caracterização das amostras de lixiviado após o processo Fenton e após a coagulação.

Tabela 8 - Caracterização das amostras de lixiviados após tratamento com Reativo de Fenton e Lixiviado após coagulação.

PARÂMETRO	Lixiviado pós Fenton	Lixiviado pós Coagulação	UNIDADE
pH	3	5	-
Amônia (N-NH₃)	154	1171*	mg/L
Cloreto	2556	5112	mg/L
DQO	1657	706	mg/L
COT	432	212	mg/L
Fosfato (P- PO₄)	15	1,3	mg/L
Sólidos Suspensos Totais	90	230	mg/L
Sólidos Suspensos Voláteis	20	150	mg/L
DBO	148	302	mg/L
Alcalinidade	252	63	mg/L
DBO₅/DQO	0,2	0,4	-
Turbidez	11,3	6,7	NTU
Condutividade	14,4	17,1	μS/cm
Mg	3,3	22,8	mg/L
Ca	4,5	14	mg/L

* Na amostra com coagulação, a amônia não foi previamente removida.



A Figura 11 apresenta os aspectos das amostras de lixiviado bruto, lixiviado após a coagulação e após o processo Fenton.

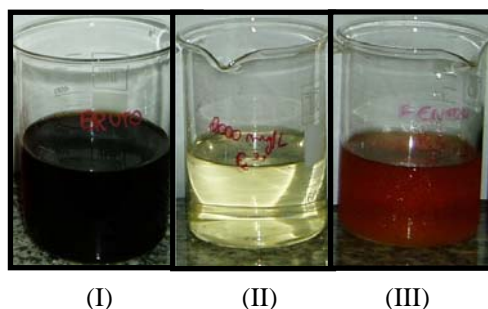


Figura 11 – (I) Lixiviado Bruto; (II) Lixiviado após processo de coagulação na concentração 2000 mg Fe^{3+}/L ; (III) Lixiviado após processo Fenton

RESULTADO DA TOXICIDADE

O resultado da ecotoxicidade mostrou que o CL(I)50 referente à amostra bruta foi de 2,21 %, sendo similar ao resultado obtido por Moura (2008) que foi de 1,72% para a amostra bruta, considerando sobrevivência de 100% dos organismos na solução controle. Já na amostra sem amônia, o CL50 foi de 12,5%, o que certifica a influência da amônia sobre a toxicidade do efluente tratado.

O tratamento que demonstrou melhor resultado quanto à toxicidade aguda foi a coagulação. No lixiviado coagulado o CL50 foi de 35,36% de sobrevivência nos organismos testados. Nesse caso, a remoção de grande parte da matéria orgânica, demonstrada pela DQO, pode ter sido o principal fator para redução da toxicidade do lixiviado.

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, pode-se atestar a eficiência da remoção de nitrogênio através da precipitação da estruvita. As remoções da amônia alcançaram até 90% em algumas reações. Já em relação à DQO, a remoção foi de apenas 2,5%, permanecendo maior parte da matéria orgânica no lixiviado tratado.

Através do monitoramento dos parâmetros DQO e N-NH_3 durante o ensaio de tratabilidade biológica, verificou-se que apesar de o nitrogênio amoniacal estar em concentração baixa, isto não influenciou no aumento da biotratabilidade do lixiviado. E também, os resultados de tratabilidade biológica não apresentaram eficiência na remoção da matéria orgânica.

A expectativa de utilizar o Processo Oxidativo Avançado como pré-tratamento e, dessa forma, melhorar a qualidade do lixiviado também apresentou dificuldade na remoção de material orgânico recalcitrante não atingindo o objetivo de aumentar a biodegradabilidade.

O processo de coagulação/floculação apresentou resultados mais satisfatórios, uma vez que a remoção da DQO atingiu a ordem de 80%, permitindo remoção de grande parte da cor dissolvida na amostra.

O ensaio de toxicidade mostrou a elevada toxicidade do lixiviado bruto (CL50 2,21%) comparado às amostras após remoção da amônia (CL50 12,5%) e após coagulação (CL50 35,36%) no decorrer de 48 horas de exposição. Este resultado constatou que a toxicidade inerente ao lixiviado não se deve apenas a presença da amônia, ainda apresentando características recalcitrantes, pois no ensaio de coagulação/floculação não foi realizada a remoção da amônia.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à FAPERJ e CNPq pelo apoio financeiro à pesquisa e também à Companhia Municipal de Limpeza Urbana - Rio de Janeiro (COMLURB) pela coleta de amostras.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA, AWWA, WPCF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th edition, New York, 1998.
2. MUCELIN, C. A; BELLINI, M. **Lixo e impactos ambientais perceptíveis no ecossistema urbano.** *Revista Sociedade & Natureza*, Uberlândia, **20** (1): 111-124, jun. 2008
3. RODRIGUES, F. S. F., **Aplicação da ozonização e do reativo de Fenton como pré-tratamento de chorume com os objetivos de redução da toxicidade e do impacto no processo biológico** - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE - Rio de Janeiro, 2004.
4. CASTILHOS Jr, A. B.; PESSIN, N; FERNANDES, F. *et al.* **Gerenciamento de Resíduos Sólidos Urbanos com Ênfase na Proteção de Corpos D'água: Prevenção, Geração e Tratamento de Lixiviados de Aterros Sanitários.** Prosab – Rede Cooperativa de Pesquisas. Santa Catarina, 2006.
5. MORAIS, J.L., **Estudo da potencialidade de Processos Oxidativos Avançados, isolados e integrados com processos biológicos Tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário** – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
6. SILVA, A. C., **Tratamento do Percolado de Aterro Sanitário e Avaliação da Toxicidade** - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE - Rio de Janeiro, 2002.
7. SCHILLING, Pablo Figueiredo. **Remoção de nitrogênio amoniacal na forma de estruvita de lixiviado de aterro sanitário.** Dissertação de Mestrado - Escola de Química / UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.
8. MOURA, Denise Adelina Guimarães. **Remoção de Amônia por Arraste com Ar de lixiviados de Aterros Sanitários.** Dissertação de Mestrado – Escola de Química / UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.